

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000312

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-009870
Filing date: 16 January 2004 (16.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 1 6 日

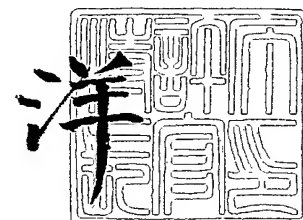
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 0 9 8 7 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 0 9 8 7 0]

出 願 人
Applicant(s): テクノポリマー株式会社
日本カラリング株式会社
三菱化学株式会社

2 0 0 5 年 3 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2935-8261
【提出日】 平成16年 1月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 51/04
B41M 5/26
C08K 3/04

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内
【氏名】 川上 和美

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋 1 丁目 1 8 番 1 号 テクノポリマー株式会社内
【氏名】 栗本 英幸

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市泊小柳町 4 - 6 日本カラリング株式会社内
【氏名】 清水 朗

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市泊小柳町 4 - 6 日本カラリング株式会社内
【氏名】 小坂井 俊行

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学
科学技術研究センター内
【氏名】 石田 美織

【特許出願人】
【識別番号】 396021575
【住所又は居所】 東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号
【氏名又は名称】 テクノポリマー株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 591258587
【住所又は居所】 三重県四日市市泊小柳町 4 - 6
【氏名又は名称】 日本カラリング株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000005968
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】
【識別番号】 100094190
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 清路
【電話番号】 052-682-8361
【ファクシミリ番号】 052-682-8360

【選任した代理人】
【識別番号】 100111752
【弁理士】
【氏名又は名称】 谷口 直也
【電話番号】 052-682-8361
【ファクシミリ番号】 052-682-8360

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 019471
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0002722	
【包括委任状番号】	0103243	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

2 以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を異なる位置に照射することにより、2 以上の異なる色調にマーキングされる多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物において、

〔A〕熱可塑性重合体と、〔B〕有彩色着色剤と、〔C〕カーボンブラック、チタンブラック及び黒色酸化鉄から選ばれる少なくとも 1 種の黒色物質とを含有し、

上記有彩色着色剤〔B〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を 100 質量部とした場合に 0.001～3 質量部であり、上記黒色物質〔C〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を 100 質量部とした場合に 0.01～2 質量部であることを特徴とする多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】

上記有彩色着色剤〔B〕は、示差熱分析において、360℃以上 590℃以下の範囲に発熱ピークを有する請求項 1 に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】

2 の異なる波長のレーザー光を異なる位置に照射した場合に、長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、短波長のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングが得られる請求項 1 又は 2 に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】

波長 1064 nm のレーザー光を照射した場合に上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、波長 532 nm のレーザー光を照射した場合に白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色にマーキングされる請求項 3 に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】

本組成物に、波長 532 nm のレーザー光を照射して得られる白色マーキング部の $L^*a^*b^*$ 値と、上記有彩色着色剤〔B〕を含有しない組成物に、波長 1064 nm のレーザー光を照射して得られる白色マーキング部の $L^*a^*b^*$ 値と、から算出される ΔE_1 が 3 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】

本組成物に、波長 532 nm のレーザー光を照射して得られる白色系マーキング部の $L^*a^*b^*$ 値と、本組成物に、波長 1064 nm のレーザー光を照射して得られる有彩色のマーキング部の $L^*a^*b^*$ 値と、から算出される ΔE_2 が 3 以上である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 7】

上記熱可塑性重合体〔A〕は、ゴム質重合体（a）の存在下に、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び（メタ）アクリル酸エステルを含むビニル系単量体（b）を重合して得られるゴム強化共重合樹脂（A1）、又は、該ゴム強化共重合樹脂（A1）とビニル系単量体の（共）重合体（A2）との混合物からなるゴム強化熱可塑性樹脂を含有する請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 8】

上記ゴム質重合体（a）の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕に対して 0.5～60 質量％である請求項 7 に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 9】

更に、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛及び硫酸バリウムから選ばれる少なくとも 1 種の白色物質を含有し、該白色物質の含有量が、上記熱可塑性重合体〔A〕を 100 質量

部とした場合に 0.01～1 質量部である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

【請求項 10】

2 以上の異なる波長のレーザー光を、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物からなる成形品の異なる位置に照射して、2 以上の異なる色調にマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項 11】

2 の異なる波長のレーザー光を上記成形品の異なる位置に照射した場合に、長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、短波長のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングが得られる請求項 10 に記載のレーザーマーキング方法。

【請求項 12】

レーザー光の波長は、1064 nm 及び 532 nm である請求項 11 に記載のレーザーマーキング方法。

【請求項 13】

レーザー光の照射を同時に行う請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載のレーザーマーキング方法。

【請求項 14】

請求項 10 乃至 13 のいずれかに記載のレーザーマーキング方法により、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物からなる成形品に、2 以上の異なる色調のマーキングが形成されていることを特徴とする多色マーキング付き成形品。

【請求項 15】

白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされたマーキング部は発泡している請求項 14 に記載の多色マーキング付き成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法並びに多色マーキング付き成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法並びに多色マーキング付き成形品に関し、更に詳しくは、2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を異なる位置に照射することにより、2以上の異なる色調にマーキングされる多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法並びに多色マーキング付き成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂等の組成物からなる成形品の表面に、所望の色の文字、記号、図柄等のマーキングを付与する技術として、レーザーマーキング方法が知られている（特許文献1等）。また、近年、マーキングの色を多様化させて広い分野で利用するための熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法が開示されている（特許文献2）。この特許文献2において、有色の着色剤として、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料と、熱可塑性重合体として、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂とを含む樹脂組成物が開示されている。

また、黒色又は暗色系の地色に隠蔽された着色剤に由来する有彩色のマーキングを付与するための熱可塑性重合体組成物が開示されている（特許文献3）。この特許文献3において、着色剤としては、レーザーの作用によって分解しない有機系の顔料・染料と、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等の樹脂とを含む樹脂組成物が開示されている。

【0003】

【特許文献1】特開平5-92657号公報

【特許文献2】特開平6-297828号公報

【特許文献3】特開平8-127175号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、黒色又は暗色系の地色を呈する成形品の表面に、着色剤に由来する有彩色を含む2以上の異なる色調のマーキングを、更には、着色剤に由来する有彩色及び白色のマーキングを形成することができる多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法並びに多色マーキング付き成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記目的を達成すべく、レーザー照射によるマーキング（発色性）について、重合体成分及び着色剤について検討した結果、下記構成の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物に対して、2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を異なる位置に照射することにより、2以上の異なる色調に鮮明にマーキングされることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は以下に示される。

1. 2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を異なる位置に照射することにより、2以上の異なる色調にマーキングされる多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物において、

〔A〕熱可塑性重合体と、〔B〕有彩色着色剤と、〔C〕カーボンブラック、チタンブラック及び黒色酸化鉄から選ばれる少なくとも1種の黒色物質とを含有し、

上記有彩色着色剤〔B〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.001~3質量部であり、上記黒色物質〔C〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.01~2質量部であることを特徴とする多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

尚、本発明において、「2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を照射」とは、あるエネルギーを有するレーザー光、及び、他の値のエネルギーを有するレーザー光、のそれぞれを照射することを意味する。

2. 上記有彩色着色剤〔B〕は、示差熱分析において、360℃以上590℃以下の範囲に発熱ピークを有する上記1に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

3. 2の異なる波長のレーザー光を異なる位置に照射した場合に、長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、短波長のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングが得られる上記1又は2に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

4. 波長1064nmのレーザー光を照射した場合に上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、波長532nmのレーザー光を照射した場合に白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色にマーキングされる上記3に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

5. 本組成物に、波長532nmのレーザー光を照射して得られる白色マーキング部のL a b値と、上記有彩色着色剤〔B〕を含有しない組成物に、波長1064nmのレーザー光を照射して得られる白色マーキング部のL a b値と、から算出される $\Delta E 1$ が3以下である上記1乃至4のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

6. 本組成物に、波長532nmのレーザー光を照射して得られる白色系マーキング部のL a b値と、本組成物に、波長1064nmのレーザー光を照射して得られる有彩色のマーキング部のL a b値と、から算出される $\Delta E 2$ が3以上である上記1乃至5のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

7. 上記熱可塑性重合体〔A〕は、ゴム質重合体(a)の存在下に、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び(メタ)アクリル酸エステルを含むビニル系単量体(b)を重合して得られるゴム強化共重合樹脂(A1)、又は、このゴム強化共重合樹脂(A1)とビニル系単量体の(共)重合体(A2)との混合物からなるゴム強化熱可塑性樹脂を含有する上記1乃至6のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

8. 上記ゴム質重合体(a)の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕に対して0.5~60質量%である上記7に記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

9. 更に、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛及び硫酸バリウムから選ばれる少なくとも1種の白色物質を含有し、この白色物質の含有量が、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.01~1質量部である上記1乃至8のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物。

10. 2以上の異なる波長のレーザー光を、上記1乃至9のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物からなる成形品の異なる位置に照射して、2以上の異なる色調にマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

11. 2の異なる波長のレーザー光を上記成形品の異なる位置に照射した場合に、長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、且つ、短波長のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングが得られる上記10に記載のレーザーマーキング方法。

12. レーザー光の波長は、1064nm及び532nmである上記11に記載のレーザーマーキング方法。

13. レーザー光の照射を同時に行う上記10乃至12のいずれかに記載のレーザーマー

キング方法。

14. 上記10乃至13のいずれかに記載のレーザーマーキング方法により、上記1乃至9のいずれかに記載の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物からなる成形品に、2以上の異なる色調のマーキングが形成されていることを特徴とする多色マーキング付き成形品。

15. 白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされたマーキング部は発泡している上記14に記載の多色マーキング付き成形品。

【発明の効果】

【0006】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性重合体〔A〕と、有彩色着色剤〔B〕と、黒色物質〔C〕とを含むことにより、2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を異なる位置に照射した場合に、この有彩色着色剤〔B〕に由来する有彩色（着色剤そのものの色、濃度変化の度合いが小さい色、又は、変色により色調が異なる色）を含む2以上の異なる色調にマーキングをすることができる。具体的には、有彩色着色剤〔B〕に由来する有彩色と、及び、白色又は有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色とにマーキングをすることができる。所定温度範囲に発熱ピーク温度を有する有彩色着色剤〔B〕を用いた場合には、鮮明なマーキングを形成することができる。

長波長（1064 nm）及び短波長（532 nm）のレーザー光の照射により、前者では上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色、後者では白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色の各マーキングをそれぞれより鮮明に得ることができる。

【0007】

本組成物に、波長532 nmのレーザー光を照射して得られる白色マーキング部のL a b値と、上記有彩色着色剤〔B〕を含有しない組成物に、波長1064 nmのレーザー光を照射して得られる白色マーキング部のL a b値と、から算出される ΔE_1 が3以下である場合には、黒色あるいは暗色系の地色に対して白色度の高い白色マーキングを形成することができる。

更に、本組成物に、波長532 nmのレーザー光を照射して得られる白色系マーキング部のL a b値と、本組成物に、波長1064 nmのレーザー光を照射して得られる有彩色のマーキング部のL a b値と、から算出される ΔE_2 が3以上である場合には、各マーキングの色調の違いが明瞭な多色マーキングとすることができる。

【0008】

上記熱可塑性重合体〔A〕が、ゴム質重合体（a）の存在下に、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物及び（メタ）アクリル酸エステルを含むビニル系単量体（b）を重合して得られるゴム強化共重合樹脂（A1）、又は、このゴム強化共重合樹脂（A1）とビニル系単量体の（共）重合体（A2）との混合物からなるゴム強化熱可塑性樹脂を含有する場合には、耐衝撃性に優れる成形品を与える組成物とすることができる。上記ゴム質重合体（a）の含有量が、上記熱可塑性重合体〔A〕に対して0.5～60質量%である場合には、耐衝撃性に特に優れる。

更に、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛及び硫酸バリウムから選ばれる少なくとも1種の白色物質を含有し、この白色物質の含有量が、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.01～1質量部である場合には、地色を多様化することができ、レーザー照射により形成される白色マーキングの白色度がより向上する。

【0009】

本発明のレーザーマーキングの方法によると、鮮明なマーキングを形成することができる。特に、レーザー照射を同時に行うことにより、マーキングを短時間で行うことができる。

本発明の多色マーキング付き成形品は、2以上の異なる色調のマーキングが鮮明に形成されているため、色の多様化による広い分野な利用が可能となる。また、白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされたマーキング部が発泡している場合には

、そのマーキング部が呈する色が特に鮮明となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、〔A〕熱可塑性重合体と、〔B〕有彩色着色剤と、〔C〕カーボンブラック、チタンブラック及び黒色酸化鉄から選ばれる少なくとも1種の黒色物質とを含有し、上記有彩色着色剤〔B〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.001～3質量部であり、上記黒色物質〔C〕の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に0.01～2質量部であることを特徴とする。

【0011】

上記熱可塑性重合体〔A〕としては、樹脂、アロイ及びエラストマーのいずれをも用いることができる。熱可塑性樹脂としては、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、メタクリル酸メチル単量体単位を30質量%以上含むメタクリル酸メチル・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂；ゴム強化熱可塑性樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、環状オレフィン共重合体、塩素化ポリエチレン等のオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、エチレン・塩化ビニル重合体、ポリ塩化ビニリデン等の塩化ビニル系樹脂；ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、メタクリル酸メチル単量体単位を30質量%以上含む共重合体等のアクリル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 12等のポリアミド系樹脂（PA）；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリアセタール樹脂（POM）；ポリカーボネート樹脂（PC）；ポリアリレート樹脂；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンサルファイド；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂；液晶ポリマー；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のイミド系樹脂；ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等のケトン系樹脂；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等のスルホン系樹脂、更に、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、感光性樹脂、生分解性プラスチック等が挙げられる。

【0012】

熱可塑性のアロイとしては、PA／ゴム強化熱可塑性樹脂、PC／ゴム強化熱可塑性樹脂、PBT／ゴム強化熱可塑性樹脂、PC／PMMA等が挙げられる。

また、熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系エラストマー；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体等のスチレン系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；ウレタン系エラストマー；塩ビ系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；フッ素ゴム系エラストマー等が挙げられる。

【0013】

本発明に関わる熱可塑性重合体〔A〕としては、レーザー光の照射により発泡しやすいものが好ましく、ポリアセタール樹脂、単量体成分としてメタクリル酸メチルを用いたスチレン系樹脂、単量体成分としてメタクリル酸メチルを用いたゴム強化熱可塑性樹脂等の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0014】

本発明において好ましいゴム強化熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体（a）の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化共重合樹脂（A1）、又は、このゴム強化共重合樹脂（A1）とビニル系単量体の（共）重合体（A2）との混合物からなる。そして、このゴム強化共重合樹脂（A1）又は混合物中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位量は、ゴム質重合体（a）以外の成分中、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。この範囲にあると、発色性に優れ

る。上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) 及びビニル系単量体の (共) 重合体 (A2) の混合物において、(メタ) アクリル酸エステルは、ゴム強化共重合樹脂 (A1) 及びビニル系単量体の (共) 重合体 (A2) のいずれか一方又は両方に用いられることが好ましい。この (メタ) アクリル酸エステルとしては、好ましくはメタクリル酸メチルである。尚、ゴム質重合体 (a) の存在下に、ビニル系単量体を重合すると、通常、ビニル系単量体がゴム質重合体にグラフト重合しているグラフト重合体成分と、ビニル系単量体の (共) 重合体成分との混合物が得られる。

【0015】

上記ゴム質重合体 (a) としては、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体等の重合体、これら重合体の水素化物、ブチルゴム、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体、シリコン系ゴム、アクリル系ゴム等が挙げられる。これらの重合体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0016】

上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) 及びビニル系単量体の (共) 重合体 (A2) の形成に用いられるビニル系単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ) アクリル酸エステル、マレイミド系化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、必要に応じて、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、オキサゾリン基等の官能基を有するビニル系化合物を用いることができる。

【0017】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、メチル- α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル- p -アミノメチルスチレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、モノクロルスチレン、ジクロロスチレン等の塩素化スチレン、モノブロマスチレン、ジブロマスチレン等の臭素化スチレン、モノフルオロスチレン等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうち、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンが好ましい。

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうち、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

【0018】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 sec -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステルや、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 sec -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 n -オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記化合物のうち、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0019】

マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。尚、マレイミド系化合物からなる単位を重合体中に導入する他の方法としては、例えば、無水マレイン酸を共重合し、その後イミド化する方法等がある。

【0020】

上記官能基を有するビニル系単量体としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸、N,N-ジメチルアミノメチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、ビニルオキサゾリン等が挙げられる。これらの化合物は、官能基ごとに1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0021】

上記ゴム強化共重合樹脂(A1)及びビニル系単量体の(共)重合体(A2)の形成に用いられるビニル系単量体の使用量は下記の通りである。

(1) 芳香族ビニル化合物を用いる場合のその使用量は、全ビニル系単量体に対して、好ましくは5~100質量%、より好ましくは10~80質量%、更に好ましくは20~80質量%である。

(2) シアン化ビニル化合物を用いる場合のその使用量は、全ビニル系単量体に対して、好ましくは1~50質量%、より好ましくは3~40質量%、更に好ましくは5~35質量%である。

(3) (メタ)アクリル酸エステルを用いる場合のその使用量は、全ビニル系単量体に対して、好ましくは1~100質量%、より好ましくは5~95質量%、更に好ましくは5~90質量%である。

(4) マレイミド系化合物を用いる場合のその使用量は、全ビニル系単量体に対して、好ましくは1~70質量%、より好ましくは5~60質量%、更に好ましくは5~55質量%である。

(5) 官能基を有するビニル系単量体を用いる場合のその使用量は、全ビニル系単量体に対して、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは0.5~25質量%、更に好ましくは1~25質量%である。

ビニル系単量体の各使用量が上記の範囲にあると、用いる単量体の効果が十分に発揮されるので好ましい。

【0022】

上記ゴム強化共重合樹脂(A1)は、ゴム質重合体(a)の存在下に、ビニル系単量体(b)を、乳化重合、溶液重合、塊状重合等による方法で製造することができる。これらのうち、乳化重合が好ましい。

乳化重合により製造する場合には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水等が用いられる。

上記ゴム質重合体(a)の存在下に、ビニル系単量体(b)を重合させる際の、ビニル系単量体(b)の使用方法は、反応系において、ゴム質重合体(a)全量の存在下に、ビニル系単量体(b)を全量一括して添加してもよいし、分割又は連続添加してもよい。また、ゴム質重合体(a)の全量又は一部を、重合の途中で添加してもよい。

【0023】

上記重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等で代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方等で代表される還元剤

との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシaid (BPO)、ラウロイルパーオキシaid、*t*-ブチルパーオキシラウレイト、*t*-ブチルパーオキシモノカーボネート等の過氧化物等が挙げられ、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。更に、上記重合開始剤は、反応系に一括又は連続的に添加することができる。また、上記重合開始剤の使用量は、上記ビニル系単量体 (b) の全量に対し、通常、0.1~1.5質量%、好ましくは0.2~0.7質量%である。

【0024】

上記連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、ターピノーレン、 α -メチルスチレンのダイマー等が挙げられ、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記連鎖移動剤の使用量は、上記ビニル系単量体 (b) の全量に対して、通常、0.05~2.0質量%である。

【0025】

乳化重合の場合に使用する乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、ロジン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記乳化剤の使用量は、通常、上記ビニル系単量体 (b) の全量に対して、0.3~5.0質量%である。

【0026】

乳化重合により得られたラテックスは、通常、凝固剤により凝固させ、重合体成分を粉末状とし、その後、これを水洗、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩、硫酸、塩酸等の無機酸、酢酸、乳酸等の有機酸等が用いられる。

溶液重合、塊状重合による製造方法は、公知の方法を適用することができる。

【0027】

上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) に含まれるグラフト重合体のグラフト率 (ゴム質重合体へグラフトしたビニル系単量体の質量割合) は、好ましくは10~200%、更に好ましくは15~150%、特に好ましくは20~100%である。上記グラフト重合体のグラフト率が10%未満では、本組成物を用いて得られる成形品の外観不良、衝撃強度の低下を招くことがある。また、200%を超えると、加工性が劣る。

ここで、グラフト率とは、上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) 1グラム中のゴム成分を x グラム、上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) 1グラムをメチルエチルケトンに溶解させた際の不溶分を y グラムとしたときに、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = \{ (y - x) / x \} \times 100$$

尚、上記グラフト率 (%) は、上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) を製造するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤等の種類や量、更には重合時間、重合温度等を変えることにより、容易に制御することができる。

【0028】

上記 (共) 重合体 (A2) は、例えば、バルク重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等により得ることができる。

上記 (共) 重合体 (A2) のアセトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (メチルエチルケトン中、30℃で測定) は、好ましくは0.1~1.0 dl/g、より好ましくは0.15~0.7 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、成形加工性と耐衝撃性の物性バランスに優れる。尚、極限粘度 $[\eta]$ は、上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) と同様、製造方法の調整により制御することができる。

【0029】

上記ゴム強化熱可塑性樹脂のアセトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ （メチルエチルケトン中、30℃で測定）は、好ましくは0.1~0.8 dl/g、より好ましくは0.15~0.7 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、成形加工性と耐衝撃性の物性バランスに優れる。

【0030】

上記ゴム強化熱可塑性樹脂の好ましい態様を以下（1）～（6）に示す。

（1）ゴム質重合体の存在下、メタクリル酸メチルを含む単量体を重合して得られたゴム強化共重合樹脂。

（2）上記（1）と、メタクリル酸メチルを含む単量体からなる（共）重合体とを組み合わせさせたゴム強化熱可塑性樹脂。

（3）上記（1）と、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を含む単量体からなる（共）重合体とを組み合わせさせたゴム強化熱可塑性樹脂。

（4）ゴム質重合体の存在下、メタクリル酸メチルを用いず、芳香族ビニル化合物と、シアン化ビニル化合物とを含む単量体を重合して得られたゴム強化共重合樹脂と、メタクリル酸メチルを含む単量体からなる（共）重合体とを組み合わせさせたゴム強化熱可塑性樹脂。

【0031】

上記ゴム強化熱可塑性樹脂は、熱可塑性重合体〔A〕としてそのまま用いてもよいし、他の熱可塑性樹脂成分と組み合わせて用いてもよい。他の熱可塑性樹脂成分としては、ポリメタクリル酸メチル、スチレン・アクリロニトリル・メタクリル酸メチル共重合体、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0032】

尚、上記熱可塑性重合体〔A〕として、上記ゴム強化熱可塑性樹脂を主として含む場合、本組成物中のゴム質重合体（a）の含有量は、好ましくは1~40質量%、より好ましくは3~40質量%、更に好ましくは3~35質量%、特に好ましくは5~35質量%である。上記ゴム質重合体（a）の含有量が少なすぎると、本組成物を用いて得られる成形品の耐衝撃性が劣る傾向にあり、多すぎると、硬度、剛性が劣る傾向にある。

【0033】

上記ポリアセタール樹脂としては、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主な構成単位とする高分子化合物であれば特に限定されない。このポリアセタール樹脂は、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を含有するコポリマー（ブロックコポリマーを含む）及びターポリマーのいずれであってもよい。また、分子構造は、線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。更に、上記ポリアセタール樹脂は、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の官能基を有してもよい。

上記ポリアセタール樹脂は、構造あるいは分子量の異なるものを、それぞれ、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】

次に、有彩色着色剤〔B〕について説明する。この有彩色着色剤〔B〕は、黒色及び白色以外であれば、赤色系、黄色系、青色系、紫色系、緑色系等どんな色の着色剤であってもよい。好ましいものは、示差熱分析により、360℃以上590℃以下の範囲に発熱ピークを有するものであり、より好ましい温度は380℃以上585℃以下であり、更に好ましくは400℃以上585℃以下である。発熱ピークを示す温度が低すぎると、低エネルギーのレーザー光を照射した場合に有彩色のマーキングが不良となる傾向にある。一方、温度が高すぎると、高エネルギーのレーザー光を照射した場合に白色又はこの有彩色着色剤に由来する色の濃度が低下した色のマーキングが不良となる傾向にある。尚、示差熱分析による測定条件は実施例に記載の通りである。

【0035】

上記有彩色着色剤〔B〕は、顔料でもよいし、染料でもよい。また、発熱ピークを示す温度が上記好ましい温度範囲にあれば、2種以上の有彩色着色剤を組み合わせ用いることもできる。

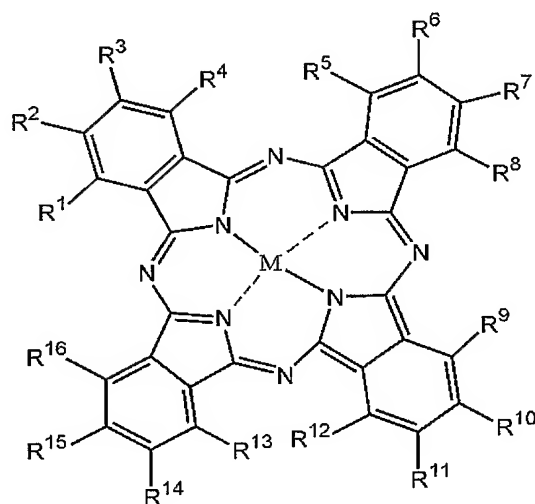
発熱ピークを示す温度が上記範囲にある有彩色着色剤〔B〕としては、フタロシアニン骨格を有する顔料又は染料（青～緑色）、ジケトピロロピロール骨格を有する顔料又は染料（橙～赤色）、ジオキサジン骨格を有する顔料又は染料（紫色）、キナクリドン骨格を有する顔料又は染料（橙～紫色）、キノフタロン骨格を有する顔料又は染料（黄～赤色）、アンスラキノ骨格を有する顔料又は染料（黄～青色）、ペリレン骨格を有する顔料又は染料（赤～紫色）、ペリノン骨格を有する顔料又は染料（橙～赤色）、インダンスロン系顔料（青～緑色）、トリアリルカルボニウム系顔料（青色）、モノアゾ系顔料（黄～緑色）、ジスアゾ系顔料（黄～緑色）、Ni 錯体系顔料（黄～紫色）、イソインドリノン系顔料（黄～紫色）、チオインジゴ系顔料（赤～紫色）、アンスラピリドン系染料（黄色）等が挙げられる。尚、括弧内に着色剤の色を記載したが、一例である。

上記のうち、好ましい有彩色着色剤〔B〕は、フタロシアニン骨格、ジケトピロロピロール骨格、ジオキサジン骨格、キナクリドン骨格、キノフタロン骨格、アンスラキノ骨格、ペリレン骨格等の骨格を有する着色剤、Ni 錯体系顔料等の金属錯体系の着色剤であり、以下に具体的に例示する。

【0036】

上記フタロシアニン骨格を有する着色剤としては、下記一般式（I）で表される化合物が挙げられ、顔料であってもよいし、染料であってもよい。

【化1】



(I)

上記一般式（I）において、Mは、配位可能な金属原子又は2つの水素原子を表し、 $R^1 \sim R^{16}$ は、任意の置換基を表す。このフタロシアニン骨格を有する好ましい着色剤は、Mが銅（Cu）、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）及びスズ（Sn）から選ばれる金属原子又は2つの水素原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{NHR}$ （スルホン酸アミド基）及び $-\text{SO}_3^- \cdot \text{NH}_3^+ \text{R}^+$ （但し、Rは、炭素数1～20のアルキル基である。）から選ばれるものであり、互いに連結して環を形成してもよい。

【0037】

上記フタロシアニン骨格を有する着色剤としてより好ましいものを以下に列挙する。

（a）上記一般式（I）におけるMがCuであり、且つ、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子であり、結晶形が α 型あるいは β 型である銅フタロシアニン顔料。

尚、結晶形が β 型である銅フタロシアニン顔料の平均粒径は、一般的に $20 \sim 30 \mu\text{m}$ であるが、本発明においては、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。尚、この平均粒径は、レーザー散乱法粒径分布測定装置等により測定することができる。

（b）上記一般式（I）におけるMがCuであり、且つ、 $R^1 \sim R^{16}$ のいずれか又はすべてが塩素原子又は臭素原子であるハロゲン含有銅フタロシアニン顔料。

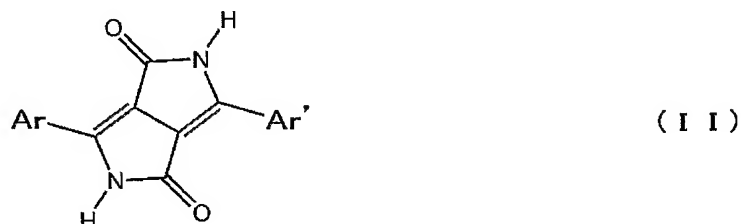
(c) 上記一般式 (I) における M が Cu であり、 $R^1 \sim R^{16}$ のうちの 4~8 個が $-SO_3^- \cdot RNH_3^+$ 又はスルホン酸アミド基 $-SO_2NHR$ (但し、R は、炭素数 1~20 のアルキル基である。) である溶剤可溶型銅フタロシアニン染料。

(d) 上記一般式 (I) における M が $Al-OH$ 又は $Al-Cl$ であり、且つ、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子であるアルミニウムフタロシアニン顔料。

【0038】

上記ジケトピロロピロール骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。この着色剤は、通常、顔料である。

【化 2】

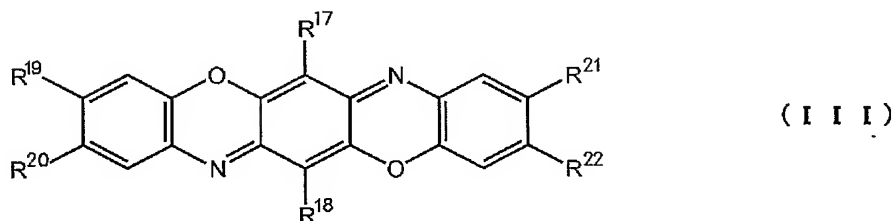


上記一般式 (II) において、Ar 及び Ar' は、それぞれ、独立してフェニル基、ナフチル基又はヘテロアリール基であり、これらの基は、ハロゲン原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルコキシル基、アミノ基、 $-NHCOR$ 、 $-COR$ 及び $-COOR$ (但し、R は、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) の 1 種以上を置換基として有してもよい。

【0039】

上記ジオキサジン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (III) で表される化合物が挙げられる。この着色剤は、通常、顔料である。

【化 3】

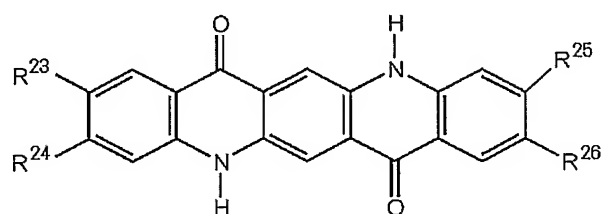


上記一般式 (III) において、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ、独立してハロゲン原子又は $-NHCOR$ (但し、R は、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) であり、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルコキシル基、 $-NHCOR$ (但し、R は、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) から選ばれ、互いに連結して環を形成してもよく、カルバゾール等であってもよい。

【0040】

上記キナクリドン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (IV) で表される化合物が挙げられる。この着色剤は、通常、顔料である。

【化 4】



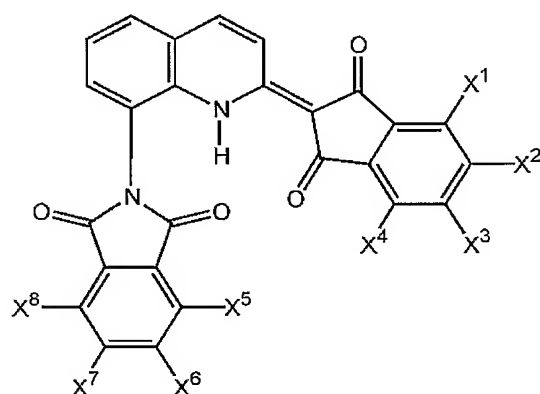
(IV)

上記一般式 (IV) において、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である。

【0041】

上記キノフタロン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (V) 及び (VI) で表される化合物が挙げられる。下記一般式 (V) で表される着色剤は、通常、顔料であり、一般式 (VI) で表される着色剤は、通常、染料である。

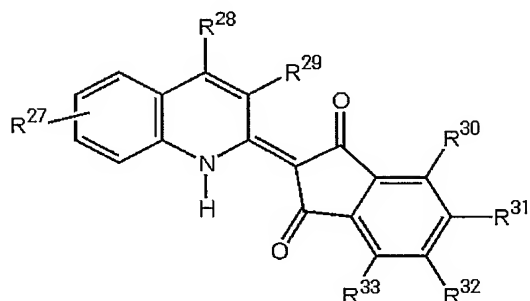
【化 5】



(V)

上記一般式 (V) において、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ、独立して水素原子又はハロゲン原子である。

【化 6】



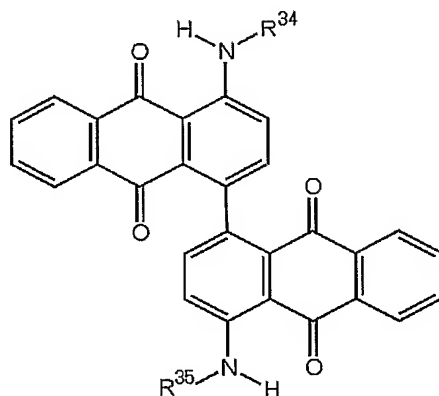
(VI)

上記一般式 (VI) において、 R^{27} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシル基であり、 R^{28} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシル基、炭素数 5 ～ 12 のアリールオキシ基、炭素数 1 ～ 12 のヘテロアリールオキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキルチオ基、炭素数 5 ～ 12 のアリールチオ基又は炭素数 1 ～ 12 のヘテロアリールチオ基である。また、 R^{29} は、水素原子又はヒドロキシル基であり、 $R^{30} \sim R^{33}$ は、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシル基、 $-COOR$ 及び $-CONR_2$ (但し、 R は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) から選ばれ、互いに連結して環を形成してもよい。

【0042】

上記アンスラキノン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (VII) 及び構造式 (VIII) で表される化合物が挙げられる。下記一般式 (VII) で表される着色剤は、通常、青色の顔料であり、また、構造式 (VIII) で表される着色剤は、青色の顔料である。

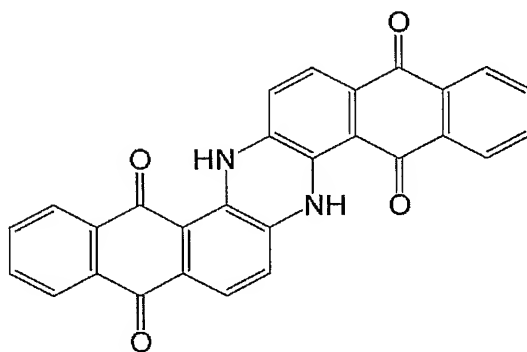
【化7】



(VII)

上記一般式 (VII) において、 R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ、独立して水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 5～12 のアリール基、炭素数 1～12 のヘテロアリール基、炭素数 5～12 のヘテロアリール基、炭素数 2～13 のアルキルカルボニル基、炭素数 6～13 のアリールカルボニル基及び炭素数 2～13 のヘテロアリールカルボニル基から選ばれる。

【化8】



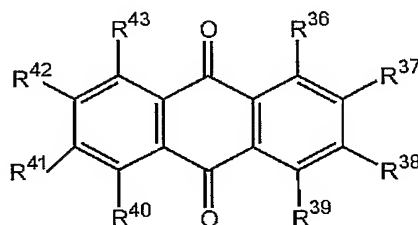
(VIII)

上記構造式 (VIII) で表される化合物は、ハロゲン原子等の置換基を有してもよい。

【0043】

また、上記アンスラキノン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (IX) で表される化合物を用いることもできる。この化合物は、黄～青色の染料である。

【化9】



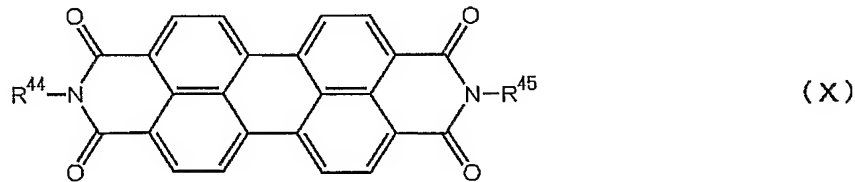
(IX)

上記一般式 (IX) において、 $R^{36} \sim R^{43}$ は、それぞれ、独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアルコキシル基、炭素数 5~12 のアリール基、炭素数 1~12 のヘテロアリール基、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-COOR$ 及び $-NHCO R$ (但し、 R は、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) から選ばれる。

【0044】

上記ペリレン骨格を有する着色剤としては、下記一般式 (X) で表される化合物が挙げられる。この着色剤は、通常、顔料である。

【化10】



上記一般式 (X) において、 R^{44} 及び R^{45} は、それぞれ、独立して水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 5~12 のアリール基、炭素数 1~12 のヘテロアリール基、 $-COR$ 及び $-COOR$ (但し、 R は、炭素数 1~12 のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。) から選ばれる。

【0045】

上記有彩色着色剤 [B] の含有量は、上記熱可塑性重合体 [A] を 100 質量部とした場合に 0.001~3 質量部であり、好ましくは 0.002~1 質量部、より好ましくは 0.005~0.8 質量部である。この有彩色着色剤 [B] の含有量が多すぎると、532 nm 等の短波長のレーザー光の照射による白色マーキングが得られない場合があり、一方、少なすぎると、1064 nm 等の長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤 [B] に由来する色のマーキングが得られない場合がある。

【0046】

上記黒色物質 [C] としては、カーボンブラック、チタンブラック、黒色酸化鉄等が挙げられる。

カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。このカーボンブラックの平均粒径は、好ましくは 0.1~1000 nm、より好ましくは 1~500 nm、更に好ましくは 5~100 nm、特に好ましくは 10~80 nm である。また、このカーボンブラックの窒素吸着比表面積は、好ましくは 1~10000 m^2/g 、より好ましくは 5~5000 m^2/g 、更に好ましくは 10~2000 m^2/g 、特に好ましくは 20~1500 m^2/g である。

チタンブラックは、一般に、二酸化チタンが還元されたものである。このチタンブラックの平均粒径は、好ましくは 0.01~2 μm 、より好ましくは 0.05~1.5 μm 、更に好ましくは 0.1~1.0 μm 、特に好ましくは 0.1~0.8 μm である。

また、黒色酸化鉄は、一般に、 Fe_3O_4 又は $FeO \cdot Fe_2O_3$ で表される鉄の酸化物である。この黒色酸化鉄の平均粒径は、好ましくは 0.01~2 μm 、より好ましくは 0.05~1.5 μm 、更に好ましくは 0.1~1.0 μm 、特に好ましくは 0.3~0.8 μm である。

【0047】

上記黒色物質 [C] の含有量は、上記熱可塑性重合体 [A] を 100 質量部とした場合に 0.01~2 質量部であり、好ましくは 0.03~1 質量部、より好ましくは 0.05~0.8 質量部である。この黒色物質 [C] の含有量が多すぎると、レーザー光の照射により上記有彩色着色剤 [B] に由来する色が鮮明でなく、黒ずんだ色となる場合があり、一方、少なすぎると、上記有彩色着色剤 [B] に由来する色、白色、及び、上記有彩色着色剤 [B] に由来する色の濃度が低下した色のいずれをも得られない場合がある。

【0048】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、上記熱可塑性重合体〔A〕、有彩色着色剤〔B〕及び黒色物質〔C〕を所定量ずつ含有するものであるが、この組み合わせによる組成物あるいは成形品の地色は、黒色又は暗色系の色を呈する。本発明においては、これらの色の明度を調節するため、白色物質を更に含有させることができる。

この白色物質としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0049】

上記白色物質の平均粒径は特に限定されないが、通常、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0050】

上記白色物質の含有量は、上記熱可塑性重合体〔A〕を100質量部とした場合に、好ましくは $0.001 \sim 1$ 質量部であり、より好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量部、更に好ましくは $0.001 \sim 0.1$ 質量部である。この白色物質の含有量が多すぎると、コントラストの良好なマーキングが得られない場合があり、一方、少なすぎると、成形品の地色の自由度が制限される場合がある。

【0051】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、目的、用途に応じて、淡色系着色剤、難燃剤、充填材、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、抗菌等の添加剤を含有してもよい。

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、各原料成分を、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等に投入し、混練りすることによって得ることができる。混練り方法としては、各成分を一括添加してもよいし、多段添加方式で混練りしてもよい。このようにして得られた組成物は、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、シート押出、真空成形、発泡成形、ブロー成形等によって所定形状を有する成形品を製造することができる。この成形品は、熱可塑性重合体〔A〕をマトリックスとして有彩色着色剤〔B〕、黒色物質〔C〕等が分散している。従って、上記成形品は、通常、黒色又は暗色系の地色を呈する。

【0052】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物又はこれを用いて得られる成形品の異なる位置に対して、2以上の異なるエネルギーを有するレーザー光を照射することにより、2以上の異なる色調にマーキングを形成することができる。

異なるエネルギーのレーザー光とするための簡便な方法は、異なる波長のレーザー光を適用することである。

本発明においては、 λ_1 及び λ_2 という2の異なる波長のレーザー光を異なる位置に照射した場合（但し、 $\lambda_1 > \lambda_2$ とする。）、波長 λ_1 のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色のマーキングを、そして、波長 λ_2 のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングを得ることができる。

上記 λ_1 及び λ_2 は特に限定されないが、通常、 $100 \sim 2000 \text{ nm}$ の範囲にある。また、これらの差 $|\lambda_1 - \lambda_2|$ は、好ましくは 100 nm 以上、より好ましくは 200 nm 以上、更に好ましくは $200 \sim 1500 \text{ nm}$ である。

尚、本発明においては、上記有彩色着色剤が 360°C 以上 590°C 以下の範囲に発熱ピークを有することで、波長 1064 nm のレーザー光を照射した場合に上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色のマーキングを、波長 532 nm のレーザー光を照射した場合に白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングを、いずれも鮮明に形成することができる。

【0053】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物に、波長 532 nm のレ

レーザー光を照射して得られる白色マーキング部の $L a b$ 値と、上記有彩色着色剤〔B〕を含有しない組成物に、波長 1064 nm のレーザー光を照射して得られる白色マーキング部の $L a b$ 値と、から算出される $\Delta E 1$ を、好ましくは 3 以下、より好ましくは 2.5 以下、更に好ましくは 2~0 とすることができる。尚、 $\Delta E 1$ は、実施例に記載の方法で求めることができる。

【0054】

また、本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物に、波長 532 nm のレーザー光を照射して得られる白色系マーキング部の $L a b$ 値と、本組成物に、波長 1064 nm のレーザー光を照射して得られる有彩色のマーキング部の $L a b$ 値と、から算出される $\Delta E 2$ を、好ましくは 3 以上、より好ましくは 3.5 以上、更に好ましくは 4~50 とすることができる。尚、 $\Delta E 2$ は、実施例に記載の方法で求めることができる。

【0055】

本発明のレーザーマーキング方法は、2 以上の異なる波長のレーザー光を、上記多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物からなる成形品の異なる位置に照射し、2 以上の異なる色調にマーキングするものである。

照射するレーザーの種類は特に限定されず、 $100\sim2000\text{ nm}$ の範囲の波長を有するレーザーを発することができるものであれば、気体、固体、半導体、色素、エキシマー及び自由電子のいずれでもよい。

気体レーザーとしては、ヘリウム・ネオンレーザー、希ガスイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、金属蒸気レーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられる。

固体レーザーとしては、ルビーレーザー、ネオジウムレーザー、波長可変固体レーザー等が挙げられる。

半導体レーザーとしては、無機でも有機でもよい。無機の半導体レーザーとしては、 $G a A s / G a A l A s$ 系、 $I n G a A s$ 系、 $I n P$ 系等が挙げられる。

また、 $N d : Y A G$ 、 $N d : Y V O_4$ 、 $N d : Y L F$ 等の半導体レーザー励起固体レーザーを用いることもできる。

上記例示したレーザーは 1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0056】

本発明においては、異なる波長のレーザー光を発するレーザーを選択し、2 の異なる波長のレーザー光を成形品の異なる位置に照射した場合に、長波長のレーザー光の照射により上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色のマーキングを、そして、短波長のレーザー光の照射により白色又は上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングを得ることができる。長波長及び短波長のレーザー光については、上記 λ_1 及び λ_2 を用いた説明と同様とすることができる。レーザー光の波長は、成形品に含まれる有彩色着色剤〔B〕等に応じて選択すればよい。

上記長波長のレーザー光の波長は、好ましくは 1064 nm であり、上記短波長のレーザー光の波長は、好ましくは 532 nm である。

【0057】

本発明のレーザーマーキング方法において、成形品に対するレーザー光の照射条件（光源から成形品までの距離及び角度、パルス条件、照射時間等）は特に限定されない。また、照射方法も、スキャン方式及び／又はマスク方式とすることができる。異なる波長のレーザー光を照射してマーキングを形成する際には、1 波長ずつ行ってもよいし、2 以上の全波長を同時に行ってもよい。本発明においては、全波長を同時に行うことが好ましい。異なる波長を有するレーザー光の照射は、複数の装置を用いてもよいし、1 台の装置から異なる波長を有するレーザー光を照射してもよい。尚、2 波長のレーザーマーキングの可能な装置としては、例えば、ロフィン・バーゼル社製レーザーマーキングシステム「R S M 50 D 型」、「R S M 30 D 型」等を用いることができる。

一般的なレーザーマーキング用装置は、レーザー発振器、レーザー変調器、ハンドリングユニット、コントローラー等を備える。レーザー発振器から発振したレーザー光は、レ

ーザー変調器によりパルス変調され、成形品の表面に照射され、マーキングされる。

【0058】

上記成形品が、上記黒色物質〔C〕としてカーボンブラックを含み、この成形品にレーザー光が照射されると、照射部に存在するカーボンブラックがレーザー光を吸収し、気化する現象が知られている。カーボンブラックがなくなると、照射部における黒色又は暗色の度合いが小さくなる、あるいは、ほぼ無色となる。従って、成形品に有色の着色剤が含まれていると、レーザー光が照射された箇所は、その着色剤に由来する色（着色剤そのものの色、濃度変化の度合いが小さい色、又は、変色により色調が異なる色）、あるいは着色剤の分解、飛散等によって白色又はその着色剤に由来する色の濃度が低下した色にマーキングされる。

レーザー光の波長が異なると、レーザー光のエネルギーも異なるため、より低いエネルギーにおいてカーボンブラックを気化させ、上記有彩色着色剤〔B〕に由来する色のマーキングを、より高いエネルギーにおいて白色又はその有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングを形成することができる。

【0059】

ここで、エネルギーが異なる2種のレーザー光を照射する際に、それらのエネルギーをそれぞれE1及びE2とし、 $E1 < E2$ であり、且つ、E1がカーボンブラックを気化させる程度のエネルギーであるものとする。

異なる2種のエネルギーを有するレーザー光を成形品の表面に照射すると、エネルギーE1のレーザー光が照射された部分は、カーボンブラックが気化するのみであるため、有彩色着色剤〔B〕に由来する色にマーキングされ、また、エネルギーE2のレーザー光が照射された部分は、カーボンブラックを気化し、更に、その有彩色着色剤〔B〕の一部又は全部を分解、飛散等させることによって、もとの有彩色着色剤〔B〕の色と異なる色、例えば、白色、その有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色、又は、変色してその有彩色着色剤〔B〕と全く異なる色にマーキングされると考えられる。

【0060】

また、上記黒色物質〔C〕としてチタンブラックが含まれる成形品に、レーザー光が照射されると、成形品の照射部に存在するチタンブラックが白色の二酸化チタンに変化し、照射部における黒色の度合いが小さくなる、あるいは無色となる。

従って、上記黒色物質〔C〕としてチタンブラックが含まれる成形品に、更に有色の着色剤が含まれている場合、カーボンブラックを用いた場合と同様のマーキングをすることができる。異なる2種のエネルギーを有するレーザー光を照射した場合も、カーボンブラックの場合と同様であり、異なる色調のレーザーマーキングを形成することができる。

【0061】

このように、異なるエネルギーを有するレーザー光を照射することによって、所望の色のマーキングを形成することができる。尚、レーザー光のエネルギーは、通常、波長に依存するが、同じ波長のレーザー光を用い、照射条件（時間、パルス出力、パルス幅等）を変化させて照射する方法等によって、異なるエネルギーを有する又は与えるものとし、異なる色調のマーキングを形成することもできる。

【0062】

上記のように、上記有彩色着色剤〔B〕は、2種以上を組み合わせる用いることができるため、異なる色調の有彩色着色剤〔B〕を複数含有する成形品に、異なる波長のレーザー光をそれぞれ照射し、それぞれ異なる色調のマーキングと、白色又は有彩色着色剤〔B〕に由来する色の濃度が低下した色のマーキングとを形成することもできる。このように、複数の有彩色着色剤〔B〕を用いた場合、例えば、赤色着色剤と青色着色剤とを用いた場合は、照射するレーザー光のエネルギー（E1、E2及びE3を用い、 $E1 < E2 < E3$ とする。）によって、次のような態様を得ることができる。エネルギーE1のレーザー光により、黒色（又は暗色）がなくなって赤色と青色の混合色である紫色のマーキングが形成され、エネルギーE2のレーザー光により一方の有彩色着色剤〔B〕、例えば赤色着色剤のみが分解、飛散等して主として青色着色剤に由来する色にマーキングされる。更に、

エネルギー E3 のレーザー光により、青色着色剤が分解、飛散等して白色又は上記有彩色着色剤に由来する色の濃度が低下した色にマーキングが形成される。

【0063】

上記有彩色着色剤〔B〕は、360℃以上590℃以下という所定の温度範囲に発熱ピークを有するため、カーボンブラック等の黒色物質との共存下においてレーザー光が照射されると、上記のような波長（1064nm、532nm等）を有するレーザー光のパルスエネルギーに依存して、反応（分解等）し、異なる色調のマーキングが鮮明に形成される。

【0064】

本発明の多色マーキング付き成形品は、その表面に上記レーザーマーキング方法によるマーキングが形成されたものである。マーキングの色は、上記有彩色着色剤〔B〕そのものの色、濃度変化の度合いが小さい色、又は、変色により色調が異なる色、あるいは、白色又はその着色剤に由来する色の濃度が低下した色等である。

この多色マーキング付き成形品における、レーザー光未照射部は、重合体成分と、有彩色着色剤と、黒色物質等とから構成されている。また、より低エネルギーのレーザー光（例えば、波長1064nmのレーザー光）の照射部は、黒色物質が気化又は白色化しており、有彩色着色剤がそのまま残っている。更に、より高エネルギーのレーザー光（例えば、波長532nmのレーザー光）の照射部は、白色又はその有彩色着色剤に由来する色の濃度が低下した色を呈しており、この部分において、黒色物質は気化又は白色化しており、その有彩色着色剤は一部残存しているかもしれないが、ほとんど存在していない。上記有彩色着色剤は、レーザー光により分解、飛散等したためである。

尚、上記多色マーキング付き成形品を構成する重合体の種類によっては、レーザー光照射部が発泡している場合がある。特に、ポリアセタール樹脂、単量体成分としてメタクリル酸メチルを用いたスチレン系樹脂、単量体成分としてメタクリル酸メチルを用いたゴム強化熱可塑性樹脂等を用いた場合にはレーザー光照射部が発泡しやすい。レーザー光照射部が発泡部となると、レーザー光照射時の有彩色着色剤〔B〕の挙動によっては、レーザー光照射部（発泡部）とその周辺の未照射部との屈折率差が大きくなり、マーキングがより鮮明となることがある。特に、より高いエネルギーによって有彩色着色剤〔B〕が分解、飛散等することにより、白色又はその着色剤に由来する色の濃度が低下した色となった場合には、レーザー光照射部（発泡部）とその周辺の未照射部との屈折率差が大きいため、より鮮明なマーキングが形成された多色マーキング付き成形品とすることができる。

【実施例】

【0065】

以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。また、実施例中の「%」及び「部」は、特に断らない限り質量基準である。

【0066】

1. 熱可塑性重合体組成物の原料成分

1-1. 熱可塑性重合体

(1) ゴム強化熱可塑性樹脂

還流冷却機、温度計及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、初期重合成分としてポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、イオン交換水65部、ロジン酸石鹼0.35部、スチレン15部及びアクリロニトリル5部を投入し、その後、ピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第1鉄7水和物0.01部及びブドウ糖0.4部をイオン交換水20部に溶解した溶液を加えた。次いで、クメンハイドロパーオキシド0.07部を加えて重合を開始し、1時間重合を行った。その後、インクレメント成分としてイオン交換水45部、ロジン酸石鹼0.7部、スチレン30部、アクリロニトリル10部及びクメンハイドロパーオキシド0.01部を2時間かけて連続的に添加し、更に1時間かけて重合反応を完結させ、共重合体ラテックスを得た。この共重合体ラテックスに硫酸を加えて重合体成分を凝固させ、水洗、乾燥してゴム強化共重合樹脂（A1）を得た。

一方、還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、イオン交換水 250 部、ロジン酸カリウム 3.0 部、スチレン 40 部、アクリロニトリル 15 部、メタクリル酸メチル 45 部及びトードデシルメルカプタン 0.1 部を投入し、その後、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.05 部、硫酸第 1 鉄 7 水和物 0.002 部及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.1 部をイオン交換水 8 部に溶解した溶液を加えた。次いで、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部を加えて重合を開始し、約 1 時間重合させて反応を完結した。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加えて重合体成分を凝固させ、水洗、乾燥して重合体 (A2) を得た。

上記ゴム強化共重合樹脂 (A1) 40%と、重合体 (A2) 60%とを混合し、50 mmφ 押出機でシリンダー設定温度 180~220℃で溶融混練押出してゴム強化熱可塑性樹脂をペレットとして得た。

(2) ポリアセタール樹脂 (POM樹脂)

三菱エンジニアリングプラスチックス社製の「ユピタル F20-03N」(商品名)を用いた。

(3) ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA樹脂)

三菱レイヨン社製の「VH001」(商品名)を用いた。

(4) ポリアミド樹脂 (PA樹脂)

三菱エンジニアリングプラスチックス社製の「NOVAMID1010」(商品名)を用いた。

【0067】

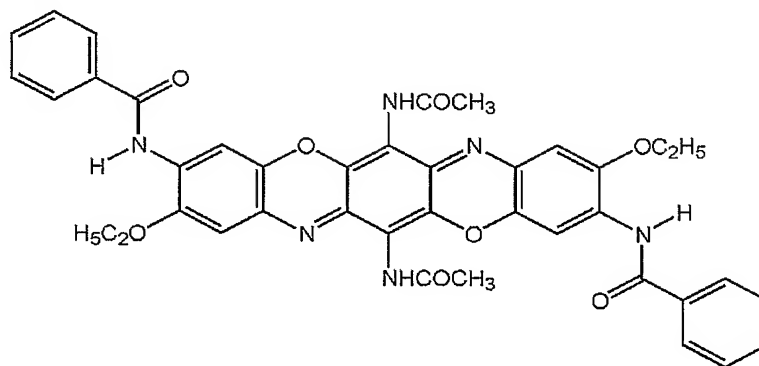
1-2. 有彩色着色剤

以下に示す着色剤を用いた。尚、示差熱分析により測定された発熱ピーク温度を併記した。測定装置は、セイコー電子社製「TG-DTA320型」であり、試料量を 1~10 mg、昇温速度を 10℃/分として空气中で測定した。

(1) 着色剤 (a)

下記の構造を有するジオキサジン系顔料 (紫色) を用いた。発熱ピーク温度は 402℃である。

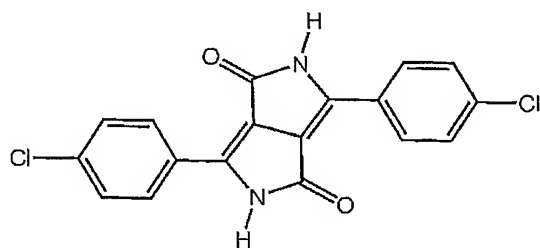
【化 11】



(2) 着色剤 (b)

下記の構造を有するジケトピロロピロール系顔料 (赤色) を用いた。発熱ピーク温度は 550℃である。

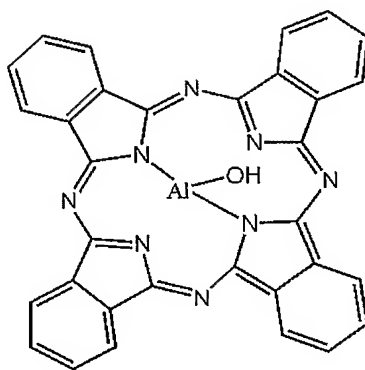
【化 1 2】



(3) 着色剤 (c)

下記の構造を有するアルミニウムフタロシアニン顔料（緑色）を用いた。発熱ピーク温度は 581℃である。

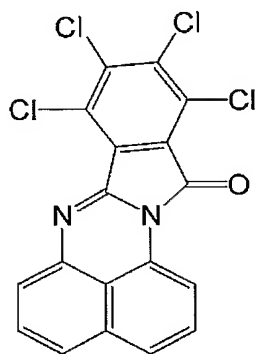
【化 1 3】



(4) 着色剤 (d)

下記の構造を有するペリノン系染料（赤色）を用いた。発熱ピーク温度はなかった。

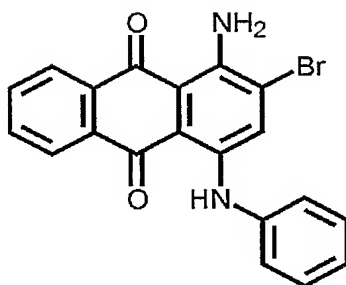
【化 1 4】



(5) 着色剤 (e)

下記の構造を有するアンスラキノン系染料（青色）を用いた。発熱ピーク温度はなかった。

【化15】



【0068】

1-3. 黒色物質

三菱化学社製のカーボンブラック「三菱カーボン#45」(商品名)又はデグサ社製のカーボンブラック「デグサAG FW 2V」(商品名)を用いた。

1-4. 白色物質

石原産業社製の二酸化チタン「CR-60-2」(商品名)を用いた。

【0069】

2. 熱可塑性重合体組成物の調製及び評価(実施例1~12及び比較例1~6)

上記原料成分を用い、表1及び表2に記載の配合処方に従って、各熱可塑性重合体組成物を調製した。即ち、各原料成分をミキサーにより5分間混合した後、50mmφ押出機でシリンダー設定温度180~220℃で熔融混練押出し、ペレットを得た。得られたペレットを十分に乾燥し、射出成形機(型名「EC-60」、東芝機械社製)により評価用の試験片(縦8.0mm、横5.5mm、厚さ2.5mm)を得た。

レーザーマーキングは、ロフィン・バーゼル社製ロフィンパワーライン「E/SHG型」及び同社製レーザーマーカー「RSM30D型」を用い、レーザー光の波長をそれぞれ532nm及び1064nmとして、表1及び表2に示す各照射条件に従い、試験片表面の異なる位置にレーザーをそれぞれ照射した。

照射部の色を観察し、その結果を表1及び表2に併記した。

【0070】

次に、上記試験片に対して波長532nmのレーザー光を照射した際に形成された白色マーキング部と、上記着色剤を含まない配合で成形した試験片に対して波長1064nmのレーザー光を照射した際に形成された白色マーキング部との間で、各Lab値(L;明度、a;赤色度、b;黄色度)を測定し、下記式に従い、ΔE1を算出した。Labの測定装置は、Gretag Macbeth社製、「Color-Eye 7000A」を用いた。

$$\Delta E1 = \sqrt{\{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2\}}$$

上記式において、L₁、a₁及びb₁は、波長532nmのレーザー光を照射した際に形成された白色マーキング部の値であり、L₂、a₂及びb₂は、上記着色剤を含まない配合で成形した試験片に対して波長1064nmのレーザー光を照射した際に形成された白色マーキング部の値である。このΔE1は、小さい方がより白色度が高い。

【0071】

また、上記試験片に対して波長532nmのレーザー光を照射した際に形成された白色マーキング部と、同じ試験片の異なる位置に対して波長1064nmのレーザー光を照射した際に形成された有彩色マーキング部との間で、各Lab値を測定し、上記式と同様にしてΔE2を算出した。このΔE2は、大きいほど色調差が明瞭である。

【0072】

【表 1】

表1

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
原 料 成 分 (質 量 部)	熱可塑性重合体	ゴム強化樹脂	100	100				100	100	100
		POM樹脂				100				
		PMMA樹脂					100			
		PA樹脂						100		
	有彩色着色剤	着色剤 (a)	0.2			0.2	0.2			
着色剤 (b)			0.2							
着色剤 (c)				0.1						
着色剤 (d)									0.2	
着色剤 (e)									0.2	
黒色物質		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
評 価	レーザー光照射前の試験片の色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色
	レーザー光照射後の マスキングの色	532nm	白色	白色	白色	白色	白色	白色	赤色	青色
		1064nm	紫色	赤褐色	緑色	紫色	紫色	白色	白色	青色
	ΔE1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10.0	15.0
	ΔE2	25.0	25.0	15.0	20.0	20.0	20.0	1.5	1.5	2.0
レ ー ザ ー 光 照 射 条 件	532nm	出力 (A)	23	23	23	23	23	23	23	23
		周波数 (kHz)	8	8	8	8	8	8	8	8
		走査速度 (mm／秒)	400	400	400	400	400	400	400	400
		ビーム径 (μm)	30	30	30	30	30	30	30	30
	1064nm	出力 (A)	31	31	31	31	31	31	31	31
		周波数 (kHz)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		走査速度 (mm／秒)	400	400	400	400	400	400	400	400
アパチャーφ (mm)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	

【0073】

【表 2】

表2

		実 施 例						比 較 例		
		7	8	9	10	11	12	4	5	6
原料成分 (質量部)	熱可塑性重合体	100	100	100	100			100	100	100
	ゴム強化樹脂									
	POM樹脂									
	PMMA樹脂					100				
	PA樹脂				0.03	0.03	0.03			
	着色剤 (a)	0.05								
有彩色着色剤	着色剤 (b)		0.03							
	着色剤 (c)			0.01						
	着色剤 (d)									
	着色剤 (e)								0.03	0.03
	カーボンブラック	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価	白色物質	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	二酸化チタン									
レーザー照射条件	レーザー照射前の試験片の色	灰色	灰色	灰色	灰色	灰色	灰色	灰色	灰色	灰色
	レーザー照射後のマーキングの色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	白色	赤色	青色
	532nm									
	1064nm	紫色	赤褐色	緑色	紫色	紫色	紫色	白色	赤色	青色
	$\Delta E1$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	7.0	6.0
	$\Delta E2$	18.0	17.0	12.0	16.0	16.0	16.0	1.5	2.0	1.5
レーザー照射条件	出力 (A)	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	周波数 (kHz)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	走査速度 (mm/秒)	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	ビーム径 (μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	出力 (A)	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	周波数 (kHz)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	走査速度 (mm/秒)	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	アパチャーφ (mm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

【0074】

表1及び表2より、比較例1及び比較例4は、有彩色着色剤を含有しない組成物を用いた例であり、白色のマーキングのみしか得られなかった。比較例2、3、5及び6は、示差熱分析による発熱ピークを有さない着色剤を用いた例であり、レーザー光を照射しても、各着色剤に由来する色しか得られず、また、 $\Delta E1$ が3よりも大きく、 $\Delta E2$ が3未満であった。

一方、実施例 1 ～ 1 2 は、 $\Delta E 1$ が 3 以下且つ $\Delta E 2$ が 3 以上であり、いずれもレーザー光の照射によるマーキングが鮮明であった。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、容易に黒色又は暗色系の地色を呈する成形品とすることができ、この成形品に異なるエネルギーを有するレーザー光を照射することで 2 以上の異なる色調のマーキングを鮮明に形成させるのに好適である。従って、パソコン、キーボード、プリンタ、ファクシミリ、電話機、携帯電話等のハウジング、冷蔵庫、洗濯機等の家電製品、各種容器、電線等の被覆材、プリント配線板あるいはそれに搭載される電子部品等の精密部品、自動車の内装部品、各種パイプ、建材用フィルム、クレジットカード、IC カード等のカード類、看板、標識等の外装材等の成形品に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 黒色又は暗色系の地色を呈する成形品の表面に、着色剤に由来する有彩色を含む 2 以上の異なる色調のマーキングを、更には、着色剤に由来する有彩色及び白色のマーキングを形成することができる多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物及びレーザーマーキング方法並びに多色マーキング付き成形品を提供する。

【解決手段】 本発明の多色発色レーザーマーキング用熱可塑性重合体組成物は、〔A〕熱可塑性重合体と、〔B〕有彩色着色剤と、〔C〕カーボンプラック、チタンプラック、黒色酸化鉄等の黒色物質とを含有し、有彩色着色剤〔B〕及び黒色物質〔C〕の含有量は、熱可塑性重合体〔A〕 1 0 0 質量部に対し、それぞれ 0 . 0 0 1 ~ 3 質量部及び 0 . 0 1 ~ 2 質量部である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 0 9 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 6 0 2 1 5 7 5]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 9 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区京橋一丁目 1 8 番 1 号
氏 名 テクノポリマー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 6 月 1 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区新富二丁目 1 5 番 5 号
氏 名 テクノポリマー株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 0 9 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 2 5 8 5 8 7]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 1 0 月 2 3 日
[変更理由]	新規登録
住 所	三重県四日市市泊小柳町 4 - 6
氏 名	日本カラリング株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 0 9 8 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号

氏 名

三菱化学株式会社